

27 juin 2020

LC18 - Corps purs et mélanges binaires

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

27 juin 2020

Bibliographie

- Chimie PC-PC*, **Grécias** (Tec Doc)
- Chimie PC-PC*, **Durupthy** (Hprépa)
- Chimie PSI-PSI*, **Fosset** (Dunod) va plus loin que le cours, c'est bien pour les compléments (relation de clapeyron et raisonnement avec les potentiels chimiques)
- http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_thermodynamique.pdf cours Martin Vérot
- http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PDs.htm Base de données de diagrammes binaires

Pré-requis :

- Thermochimie : potentiel chimique, équilibre chimique, corps pur, mélange idéal.
- Banc Koffler (sauf si on ne le fait pas)
- Optimisation d'un procédé chimique (pour commenter la variance sur l'ammoniac)
- Interactions moléculaires.

Table des matières

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Le corps pur | 4 |
| 1.1 | Le cas de l'eau | 4 |
| 1.2 | Analyse thermique et notion de variance | 5 |
| 2 | Mélanges à miscibilité totale | 5 |
| 2.1 | Analyse thermique | 6 |
| 2.2 | Diagramme binaire | 6 |

| | |
|---|----------|
| 2.3 Mélanges réels | 6 |
| 3 Mélange à miscibilité nulle : application aux alliages | 6 |
| 3.1 Diagramme binaire | 6 |
| 3.2 Composé défini | 8 |

Remarques générales : attention seuls les diagrammes liquides solides sont au programme

Reste à faire

Programme

| | |
|---|--|
| <p>4. Changement d'état du corps pur</p> <p>Potentiel chimique du corps pur.</p> <p>Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases.</p> <p>Variance.</p> <p>Évolution d'un système sous plusieurs phases.</p> | <p>Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.</p> <p>Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P,T)</p> <p>Définir et déterminer la variance d'un système polyphasé en équilibre.</p> <p>Définir et déterminer la variance d'un système polyphasé en équilibre.</p> |
| <p>5. Mélanges</p> <p>Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange ; enthalpie libre d'un système chimique.</p> | <p>Citer l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.</p> <p>Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents sur la pression osmotique, discuter de l'influence de la pression sur le potentiel chimique et d'applications au laboratoire, dans l'industrie, ou dans la vie courante.</p> |
| <p>6. Changement d'état des alliages métalliques</p> <p>. Diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide : - avec miscibilité totale des solides ; - avec miscibilité nulle des solides, avec ou sans composé défini à fusion congruente. Théorème des moments chimiques.</p> | <p>Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre deux phases pour, à composition en fraction massique donnée : - décrire le comportement d'un mélange binaire lors d'une variation de température en traçant l'allure de la courbe d'analyse thermique. - déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ; - donner la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les masses dans chaque phase ; - identifier les compositions relatives aux mélanges indifférents, eutectiques et aux composés définis et leur intérêt dans l'utilisation des alliages métalliques</p> |

Introduction pédagogique

Niveau PSI (et pas MP!!!). C'est un nouveau chapitre pour introduire les diagrammes binaires. On le place après avoir fait la thermodynamique chimique où on aura introduit les concepts d'enthalpie libre et de potentiel chimique (et donc de condition d'équilibre) en fonction des activités. Ce chapitre bouclera la thermochimie et pourra être placé à profit parmi les derniers chapitres pour permettre des révisions.

Pas de miscibilité partielle ni de liquide-vapeur

Introduction

Expérience introductive : on fait l'expérience avec des tubes à essai contenant un mélange eau / sel de table (plusieurs concentrations) qu'on fait refroidir subitement (bain eau glace sel).

On observe plusieurs comportements, c'est ce qu'on va expliquer dans cette leçon.
Soit on fait l'expérience à la maison, soit on montre une route salée qui est déneigée.

1 Le corps pur

1.1 Le cas de l'eau

Source : Grécias (chapitre 1)

On considère l'eau pure, on a donc un corps pur : constitué d'un seul élément chimique.

On présente le diagramme, les différentes phases parler du point triple seulement.

Chaque frontière correspond à un équilibre entre deux phases, il y a donc égalité des potentiels chimiques. C'est cette condition qui permet de trouver l'équation de chaque courbe. Ça vaut le coup de préciser que la pente de la courbe entre liquide et solide est négative parce que le liquide est plus dense que le solide et que c'est vraiment pas général (si je comprime de la glace je peux la rendre plus dense en la rendant liquide).

Expérience : Bouillant de Franklin. C'est fait ici : <https://www.youtube.com/watch?v=8e4pAXy1iZI>. La fin de la vidéo permet également de voir le fil avec surpression passer à travers la glace. Sinon on peut montrer une autre expérience intéressante : la sublimation du diiode <https://www.youtube.com/watch?v=jX9pskbKSw0>.

On explique cette expérience via le diagramme P, T

Transition : Ce diagramme ne permet pas d'expliquer pourquoi le sel change le comportement de la solidification, voyons précisément ce qu'il se passe au moment du changement de phase.

1.2 Analyse thermique et notion de variance

Source : Grécias (chapitre 1) et Hprépa (chapitre 5)

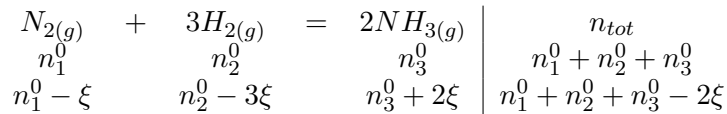
définition : on regarde l'évolution de la température à transfert thermique constant

Sur slide : on montre des courbes de refroidissement expérimentales pour l'eau. On va chercher à comprendre pourquoi on a un palier de température lors du changement de phase

Pour cela on doit introduire la notion de variance ne pas parler de degré de liberté.

Variance : la variance v est le nombre de paramètres intensifs et indépendants qui caractérisent un état d'équilibre. Dit d'une autre manière, c'est le nombre maximum de paramètres que peut fixer librement l'expérimentateur sans rompre l'équilibre. Parmi les grandeurs intensives il y a les fractions molaires de chaque espèce, la pression et la température. Ces grandeurs ne sont pas toutes indépendantes : il y a égalité des potentiels chimiques pour les corps présents sous plusieurs phases et il y a aussi la condition d'équilibre chimique. D'autres paramètres sont aussi à prendre compte selon les conditions expérimentales (présence de telles espèces à l'état initial, proportions stoechiométriques, réaction athermique donc T pas facteur d'influence, idem si la pression n'intervient nulle part.)

On donne l'exemple d'une réaction chimique



On liste les inconnues intensives et les relations

- inconnues : les n_i/n_{tot} , T et P : 5 inconnues
- relations : $1 = n_1/n_{tot} + n_2/n_{tot} + n_3/n_{tot}$ et $K^o = \frac{1}{x_1 x_2}$
- la variance vaut donc $v = 5 - 2 = 3$
- **Bon en vrai c'est compliqué de vouloir le présenter comme ça, on peut garder la réaction sans faire le tableau d'avancement**

On applique tout ça au diagramme P, T de l'eau : on attendait bien des droites pour les équilibres biphasiques et un point pour les point triple.

Transition : Expérimentalement on voit que la composition du système est importante, détaillons tout ça

2 Mélanges à miscibilité totale

On part du diagramme P, T de l'eau et on dit qu'on va se placer sur cette droite de température en fixant la pression. Cela permet de simplifier l'étude (sinon diagramme 3D) et c'est raisonnable expérimentalement vu qu'on est souvent à $P = 1\text{bar}$.

2.1 Analyse thermique

Source : Hprépa

Sur slide : on montre des courbes expérimentales de refroidissement pour un mélange idéal, type Ag-Au

On explique ces résultats avec la variance, et on construit petit à petit le diagramme binaire correspondant.

Transition : Le diagramme binaire est un outil qui synthétise les espèces en présence en fonction de la température et de la composition, voyons comment l'exploiter

2.2 Diagramme binaire

Source : Hprépa

- liquidus, solidus

Exploitation du diagramme démonstrations ? :

- règle de l'horizontale
- théorème des moments chimiques (et analogie mécanique?)

Transition : Ici on s'est restreint aux mélanges idéaux, qui ne représentent pas les seuls mélanges possibles

2.3 Mélanges réels

Source : Hprépa

Dans certains cas on ne peut pas négliger la différence des interactions entre les différentes espèces, on obtient alors des diagrammes binaires différents.

Sur slide : montrer diagramme binaire avec courbes de refroidissement

On remarque alors un point indifférent (solide / liquide)

Transition : Ces interactions peuvent être tellement différentes que certaines phases ne sont pas miscibles. On doit alors modifier le diagramme que l'on vient de voir pour les mélanges non miscibles on a toujours des azeotropes à minimum parce que les interactions sont défavorables entre les espèces donc la phase la plus condensée est la moins favorable

3 Mélange à miscibilité nulle : application aux alliages

https://fr.wikipedia.org/wiki/Alliage_plomb-%C3%A9tain

3.1 Diagramme binaire

Source : Hprépa

Expérience : Daumarie p. 172

Courbe de refroidissement de xx pour plusieurs fraction molaire / massique. On en fait une live et plusieurs en préparation.

Exploitation quantitative : on trouve la composition de l'eutectique et sa température.

L'alliage précédent présente de la démixtion, ce qui est pas incroyable. Présentons une alternative.

Mélange acide stéarique/acide benzoïque. Le deuxième présente un point de fusion plus élevé et une masse molaire plus faible, ce qui permet d'avoir des variations rapides de x pour une masse totale sensiblement similaire. Le premier acide pur est chauffé dans un bain à huile au-delà de 80 degrés, puis agité pendant le refroidissement afin d'éviter une surfusion : on a une courbe d'analyse thermique.

On fait pareil pour une autre composition. Toutes ces courbes d'analyse thermique nous donne la bonne allure, et un eutectique autour de $x = 0.35$. Par manque de source, difficile de le comparer à des valeurs tabulées...

On peut retrouver tout ça dans "Expériences de chimie", Dunac et JFLM p. 471, dispo sur Scholarvox, mais ça n'apporte rien de plus, mise à part les courbes de résultat.

Sur la courbe obtenue en live on fait le décompte des espèces et des équations pour trouver la variance. Il faut bien comprendre qu'on modélise ça par des sections de droites bien qu'a priori la capacité thermique dépend de la température et que le chemin thermodynamique suivi pendant la réaction n'est aussi simple que celui qu'on modélise (refroidissement s'arrête pour faire le changement d'état puis recommencement du refroidissement)

On recense alors toutes les données des différentes courbes de refroidissement pour faire apparaître le diagramme binaire.

Parler alors de l'eutectique (du grec eutektos : facile à fondre <https://fr.wikipedia.org/wiki/Eutectique>). C'est pourquoi l'alliage qu'on vient d'étudier est utilisé pour la soudure : il fond à des températures raisonnables, contrairement aux métaux purs.

Application au banc Koffler une expérience dessus peut s'envisager, mais ça semble short niveau time. Dans l'idéal il faudrait faire tester un produit avant et après recristallisation

Alternative : abaissement du point de fusion de l'eau <https://www.youtube.com/watch?v=iF0-S01-sCA>.

Transition : Il existe d'autres cas où il y a formation d'un autre solide que ceux introduits

3.2 Composé défini

Source : Hprépa

pas sûr d'avoir le temps de bien traiter cette partie

Sur slide : On présente le diagramme binaire et les courbes de refroidissement correspondantes. On peut présenter le diagramme schématique du Hprépa de Mg-Zn, pris en photo.

Le composé défini n'est pas un eutectique : sa position ne change pas si on change la pression. La courbe de refroidissement d'un mélange à la composition d'un composé défini est en tout point semblable à celle d'un corps pur.

Faire AN pour trouver formule d'un composé défini à partir de la fraction massique.

BONUS : équations d'un mélange idéal et eutectique

Ces équations permettent de faire un Python, c'est pour ça que je les inclus.

Pour un mélange idéal : Hypothèses : mélanges idéaux à l'état solide et à l'état liquide, en équilibre à la température T . L'influence de la pression est supposée négligeable. Les équations traduisant les équilibres pour les constituants B_1 et B_2 sont :

$$B_i(s) = B_i(\ell)$$

Pour chaque équilibre, la relation à l'équilibre entre les fractions molaires du constituant B_i dans chaque phase s'écrit : $K_i^\circ = \frac{x_i^\ell}{x_i^s}$. La variation de la constante d'équilibre en fonction de la température est donnée par la relation de Van't Hoff ; l'enthalpie standard de la réaction est celle de fusion du constituant B_i dans les conditions standard, c'est-à-dire pur sous la pression p° à la température T , $\Delta_{\text{fus}}H_i^\circ(T)$

$$\frac{d(\ln K_i^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_i^\circ(T)}{RT^2}$$

En intégrant la relation précédente par rapport à la température pour tous les équilibres entre le constituant B_i pur (température de fusion de B_i pur, notée T_i^* et le constituant B_i en mélange (température d'équilibre T) aux fractions molaires x_i^ℓ dans le liquide et x_i^s dans le solide, et en considérant que l'enthalpie standard de fusion de B_i pur, $\Delta_{\text{fus}}H_i^\circ$, est indépendante de la température et prise égale à la valeur de T_i^*

$$\int_{x_i=1, x_i^s=1}^{x_i, x_i^s} d\left(\ln \frac{x_i^\ell}{x_i^s}\right) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_i^\circ}{R} \int_{T_i^*}^T \frac{dT}{T^2}$$

Il vient ainsi :

$$\ln\left(\frac{x_i^\ell}{x_i^s}\right) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_i^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T}\right)$$

Cette équation est valable pour B_1 comme pour B_2 ; soit, en utilisant les notations $\alpha(T)$ et $\beta(T)$, fonctions de la température T , telles que :

$$\ln \frac{x_1^\ell}{x_1^s} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_1^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T} \right) = -\alpha(T)$$

$$\ln \frac{x_2^\ell}{x_2^s} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_2^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T} \right) = -\beta(T)$$

Compte tenu des relations dans chaque phase : $x_1^\ell + x_2^\ell = 1$ et $x_1^s + x_2^s = 1$ la résolution du système d'équations donne les équations du liquidus :

$$x_2^\ell = \frac{1 - e^{\alpha(T)}}{e^{\beta(T)} - e^{\alpha(T)}}$$

et du solidus :

$$x_2^s = \frac{1 - e^{\alpha(T)}}{e^{-\beta(T)} - e^{-\alpha(T)}}$$

On retrouve $T_1^* < T < T_2^*$.

Pour un eutectique : Hypothèses : Mélange liquide idéal, mélange solide non-miscible. Le même raisonnement donne :

$$\ln x_1^\ell = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_1^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln x_2^\ell = \ln (1 - x_1^\ell) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_2^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T} \right)$$

Conclusion

Ouvertures possibles : utilisation de la thermochimie pour obtenir les équations de courbes, distillation (hors programme en MP/PSI), écarts à l'idéalité (hors programme)

Commentaires pendant la prépa aux oraux

- relire des choses sur la distillation
- distinction hétéro / homo azéotrope ? Askip ça dépend si c'est miscible ou pas
- démixtion
- Antigél : c'est du glycol dans de l'eau, ça abaisse considérablement la température de fusion.
- Des méthodes de purification par cristallisation fractionnée existent, comme en liq-vap.
- Le mélange plomb-étain est utilisé pour les soudures, car sa température de fusion est relativement faible (188 degrés Celsius).

Questions

Peut-on prévoir dans quel sens va varier la pente dans la courbe de refroidissement ?

Est-ce qu'on se place à flux de chaleur constant ?

Qu'est-ce qu'on met sur la route quand on atteint des températures plus faibles que -21°C ?

Pouvait-on attendre la miscibilité de certains mélanges à l'état liquide ? il faut que la maille du réseau soit la même et que les rayons atomiques soient proches

Comment pourrait-on tracer de manière différente les diagrammes ? (en fonction de la pression)

D'autres types de phénomène dans les mélanges liquides-solides ? Miscibilité partielle ?

Courbe de refroidissement pour un corps pur ? Comment le distinguer expérimentalement d'un mélange eutectique ? on change la pression

Autre définition du potentiel chimique ?

Expression plus générale du potentiel chimique ?

Effet de la pression dans l'expression du potentiel ? \rightarrow pression osmotique ?

Pourquoi fait-on des courbes de refroidissement et pas de réchauffement ?

Est-ce que la diminution de T_{fus} est générale pour un mélange binaire ?

Pourquoi un diagramme binaire avec deux fuseaux se comporte différemment ? (??)

Peux-tu en dire un peu plus sur le théorème des moments ?

Avantage des tracés en fraction massique vs fraction molaire ?

connaissez-vous la notion de variétés allotropiques ? Exemples ? Représentations sur le diagramme d'état ? Peut-on avoir un équilibre entre plusieurs variétés allotropiques, la phase gazeuse et la phase liquide ? Vous avez tracé une droite pour l'équilibre solide-liquide, est-ce que c'en est vraiment une ? Pourquoi ? Dans le diagramme binaire eau-sel, qu'a-t-on dans la partie en bas "solide" ? (de la glace avec dedans des cristaux de sels, puisque non miscibles) Est-ce qu'on peut saler les routes en Sibérie ? Vous avez utilisé dans la démo de Clapeyron une relation entre l'enthalpie standard et la différence des volumes molaires, vous pouvez la démontrer ? Sur le diagramme à deux fuseaux, vous pouvez indiquer la nature de chaque phase dans chaque partie ?

expliquez le phénomène de surfusion sur les courbes de refroidissement. Dans quelles hypothèses on se place pour le tracé de ces courbes ? Pourquoi la température remonte ? Comment fait-on des aliments lyophilisés ? Pourquoi la droite solide/liquide est beaucoup plus pentue que les deux autres courbes ? Pourquoi avoir fait l'analyse de la variance du mélange binaire AVANT de regarder les courbes de refroidissement ? Est-ce que ce n'est pas un peu bof sur le plan pédagogique ? (que voulez-vous répondre à ça ?)

démonstration pour passer de la fraction molaire à la massique - redémonstration d'un morceau de Clapeyron (que j'avais juste décrit à l'oral) - possibilité d'une coexistence de plusieurs phases solides d'un même corps pur ? (idem pour solides et gaz) - à part la glace qui flotte, d'autres cas où intervient les propriétés spécifiques de la masse volumique de l'eau - calculs de variances à plusieurs endroits (qu'est-ce qui est habituellement fixé ?) - reparler du lien entre courbes de refroidissement et construction du diagramme binaire - pourquoi a-t-on des surfaces pour les domaines monophasés et des lignes pour les domaines diphasés dans le P/T ?

Vous avez noté la fraction massique avec un x, est-ce une bonne idée ? Vous avez choisi de noter les constituants A et B, les phases alpha et beta, je trouve que c'est une très mauvaise idée. Etes-vous sûr de votre relation de Clapeyron ? Comment s'utilise-t-elle ? Qu'est-ce que le solidus ? Tracer le pour ce que vous avez appelé une non-miscibilité à l'état solide. Pouvez-vous revenir sur le calcul de la variance ? Qu'est-ce que la variance ? Pourquoi la pente $p(T)$ pour l'équilibre solide liquide de l'eau est-elle décroissante ? (J'ai parlé de structure lacunaire de la glace) Vous pensez vraiment qu'un élève comprendrait un tel argument ? (J'ai donc parlé des icebergs ...) Quelle est la formule brute de l'urée ? Pouvez-vous tracer la molécule au tableau ? Qu'est-ce qu'un composé défini ?